

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 43 739 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 43 739.9
㉑ Anmeldetag: 23. 12. 87
㉒ Offenlegungstag: 6. 7. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C 11 D 3/37
C 11 D 3/04
C 11 D 1/72
// (C11D 3/37,3:04,
1:72,
3:06)C08F 220/06,
220/38,220/56

DE 37 43 739 A1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Stoeckigt, Dieter, 6700 Ludwigshafen, DE; Winkler,
Ekhard, Dr., 6704 Mutterstadt, DE

㉖ **Wasserlösliche Polymerisate enthaltende Geschirrspülmittel**

Geschirrspülmittel auf Basis von Mischungen aus
(a) mindestens 5 Gew.-% mindestens eines Ammonium-
oder Alkalimetallcarbonats oder eines Ammonium- oder
Alkalimetallsulfats,
(b) mindestens 35 Gew.-% Natriumsilikat und
(c) 0,5 bis 20 Gew.-% wasserlöslicher Copolymerisate, die
ein Molekulargewicht von 500 bis 8000 haben, die
(1) 50 bis 95 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
(2) 0 bis 25 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und
(3) 5 bis 25 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-
säure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 3-Sulfopropyl-
acrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, deren Mischungen und/
oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze
mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Sum-
me der Angaben in Gew.-% unter (1) bis (3) immer 100 be-
trägt.

DE 37 43 739 A1

Beschreibung

Aus der US-PS 42 03 858 sind phosphatfreie, wenig schäumende Geschirrspülmittel bekannt, die ein Ammonium- oder Alkalimetallcarbonat, ein Tensid, ggf. bis zu etwa 50 Gew.-% Natriumsilikat und ein wasserlösliches Salz der Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder von Copolymerisaten aus Acrylsäure und Methacrylsäure enthalten. Sofern die bekannten Geschirrspülmittel hohe Anteile an Silikaten enthalten, so bilden sich auf den gespülten Waren, wie Geschirr, Bestecken und Glaswaren, Silikatbeläge aus, die das Reinigungsergebnis beeinträchtigen.

Aus der DE-OS 31 33 529 sind phosphat- und silikatfreie, schwachschäumende Geschirrspülmittel bekannt, die als wesentliche Bestandteile

(a) 2,5 bis 20 Gew.-Teile mindestens einer mit Alkalien neutralisierten Aminopolycarbonsäure mit 1 bis 4 Stickstoffatomen, z. B. Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure,

(b) 0,5 bis 10 Gew.-Teile wasserlösliche Alkalimetallsalze von carboxylgruppenhaltigen Polymerisaten, wie Homopolymerisaten der Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure sowie Copolymerisate der Maleinsäure mit C₁- bis C₄-Alkylvinylethern, Ethylen, Acrylsäure oder Methacrylsäure, und

(c) 0,5 bis 8 Gew.-Teile eines nichtionischen Tensids,

enthalten, wobei der pH-Wert des Geschirrspülmittels in wäßriger Lösung 6 bis 8,5 beträgt. Es handelt sich hierbei um flüssige Formulierungen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Natriumsilikat enthaltende Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, die bei der maschinellen Geschirrspülwäsche auf Geschirr, Bestecken und Glaswaren praktisch keine Silikatbeläge hinterlassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wasserlösliche Polymerisate enthaltenden Geschirrspülmitteln auf Basis von Mischungen aus

(a) mindestens 5 Gew.-% mindestens eines Ammonium- oder Alkalimetallcarbonats oder eines Ammonium- oder Alkalimetallsulfats,

b) mindestens 2 Gew.-% Natriumsilikat und

(c) wasserlöslichen Polymerisaten, wobei die Summe der Angaben in Gew.-% (a) bis (c) immer 100 beträgt, wenn die Geschirrspülmittel als (c) 0,5 bis 20 Gew.-% an wasserlöslichen Copolymerisaten enthalten, die ein Molekulargewicht von 500 bis 8000 haben und die

(1) 50 bis 95 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,

(2) 0 bis 25 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und

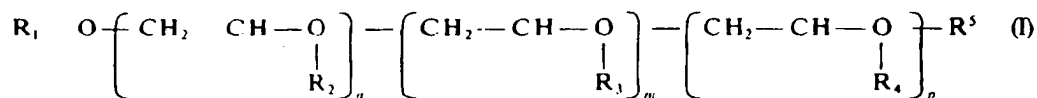
(3) 5 bis 25 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, deren Mischungen und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze

mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Gew.-% unter (1) bis (3) immer 100 beträgt.

Als Komponente (a) der Geschirrspülmittel kommen Ammoniumcarbonat oder Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat sowie Ammoniumsulfat, Natriumsulfat und Kaliumsulfat in Betracht. Man kann auch Mischungen der genannten Salze einsetzen, z. B. Mischungen aus Natriumcarbonat und Natriumsulfat. Die Geschirrspülmittel enthalten mindestens 20 bis ca. 50 Gew.-% mindestens einer Verbindung der Gruppe (a).

Als Komponente (b) der Geschirrspülmittel kommen wasserlösliche Natriumsilikate in Betracht. Hierbei handelt es sich entweder um Natriummetasilikat oder um Natriumdisilikat. Die Natriumsilikate können beispielsweise mit Hilfe des molaren Verhältnisses von Siliciumdioxid zu Natriumoxid von 0,9 : 1 bis 3,6 : 1 charakterisiert werden. Die Geschirrspülmittel enthalten mindestens 2 bis etwa 94,5 Gew.-% eines der in Betracht kommenden Natriumsilikate. Flüssige Geschirrspülmittel haben einen wesentlich geringeren Natriumsilikatgehalt als pulverförmige Geschirrspülmittel, die vorzugsweise 53 bis 70 Gew.-% einer Verbindung der Komponente (b) enthalten.

Ein weiterer Bestandteil der Geschirrspülmittel können (d) schaumarme Tenside sein, die beispielsweise mit Hilfe der Formel



in der

R¹ = H, C₄- bis C₁₈-Alkyl

R², R³, R⁴ = H, CH₃, C₂C₅

R⁵ = H, C₁- bis C₄-Alkyl

n, m, p = 1 bis 70 bedeuten,

charakterisiert werden. Geeignete Verbindungen Formel I sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man an C₄- bis C₁₈-, vorzugsweise C₈- bis C₁₈-Alkohole, 1 bis 70, vorzugsweise 2 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol addiert. Man kann jedoch an die genannten Alkohole zunächst Propylenoxid oder Butylenoxid addieren und anschließend Ethylenoxid anlagern. Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich dadurch, daß man an die genannten Alkohole zunächst Ethylenoxid, dann Propylenoxid und/oder Butylenoxid anlagert, so daß Blockcopolymerisate entstehen. Die in Betracht kommenden Tenside enthalten vorzugsweise 2 bis 15 Ethylenoxideinheiten, 1 bis 4 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 2 Butylenoxideinheiten. Vorzugsweise verwendet man Ethoxylate von C₉- bis C₁₅-Alkoholen, die pro Mol Alkohol 2 bis 15 Mol Ethylenoxid und 1 bis 4 Mol Propylenoxide angelagert enthalten.

Weitere schaumarme Tenside sind beispielsweise Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids, bei denen in Formel I der Substituent R₁ = H, n, p = 5 bis 35 und m = 20 bis 50 bedeuten. Produkte dieser Art sind bekannt, sie werden in den Geschirrspülmitteln in einer Menge bis zu 10, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% eingesetzt. Flüssige Geschirrspülmittel, die alkalisch eingestellt sind, enthalten im allgemeinen keine Tenside. Neutral reagierende flüssige Geschirrspülmittel können dagegen Tenside in den oben angegebenen Mengen enthalten.

Die Geschirrspülmittel können gegebenenfalls als Komponente (e) eine Chlor abspaltende Verbindung, z. B. Dichlorisocyanurat oder Hypochlorit enthalten. Falls die Verbindungen der Komponente (e) eingesetzt werden, sind sie in einer Menge von bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf aktives Chlor, das aus diesen Verbindungen abgespalten wird, in den Geschirrspülmitteln enthalten. Die Verbindungen der Komponente (e) werden bevorzugt in flüssigen Geschirrspülmitteln eingesetzt.

Die Geschirrspülmittel können außerdem gegebenenfalls noch (f) Gluconsäure oder Glucoheptonsäure in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten. Falls die Verbindungen (f) eingesetzt werden, verwendet man davon vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Geschirrspülmittel. Die Summe der Bestandteile (a) bis (f) in Gew.-% beträgt immer 100.

Die Geschirrspülmittel enthalten erfindungsgemäß als Komponente (c) wasserlösliche Copolymerisate, die

- (1) 50 bis 95 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze,
- (2) 0 bis 25 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und
- (3) 5 bis 25 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, deren Mischungen und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze

mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Gew.-% unter (1) bis (3) unter 100 beträgt. Das Molekulargewicht der Polymerisate beträgt 500 bis 8000, vorzugsweise 1000 bis 6000.

Bevorzugt werden Copolymerisate eingesetzt, die

- (1) 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze,
- (2) 5 bis 20 Gew.-% Acrylamid und
- (3) 10 bis 20 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze

einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate werden durch Copolymerisieren der Monomeren nach Art einer Fällungs-, Suspensions- oder Lösungspolymerisation hergestellt. Die Lösungspolymerisation wird vorzugsweise in Wasser, in einwertigen C₁- bis C₅-Alkoholen oder Mischungen aus Wasser und Alkoholen durchgeführt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Isopropanol oder sekundär Butanol, ggf. in Mischung mit Wasser als Lösemittel. Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 50 bis 200, vorzugsweise 80 bis 130°C durchgeführt. Sofern man die Polymerisation oberhalb des Siedepunkts des jeweils eingesetzten Lösemittels vornimmt, wird unter Druck gearbeitet. Bei der Polymerisation kann es unter Umständen erforderlich sein, Regler mitzuverwenden, um die Polymerisate mit den angegebenen relativ niedrigen Molekulargewichten herzustellen. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Dodecylmercaptan und Mercaptoalkanole, wie 2-Mercaptoethanol, Mercaptopropanol und Mercaptobutanol. Die Regler werden in Mengen von 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 17 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren verwendet.

Die Copolymerisation wird wie üblich mit Hilfe von Initiatoren gestartet. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid und Redoxinitiatoren. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung unter Verwendung von Mercaptoverbindungen als Regler und Wasserstoffperoxid als Initiator. Gemäß Erfindung werden solche Copolymerisate in Geschirrspülmitteln eingesetzt, die entweder in Form der freien Säuregruppen oder in partiell oder vollständig mit Ammoniak oder Alkalimetallbasen neutralisierter Form in Wasser löslich sind. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Natriumvinylsulfonat, Copolymerisate aus Acrylsäure und Styrolsulfonsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure, Methacrylamid und Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure, 3-Sulfopropylacrylat und Natriumvinylsulfonat, Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylamid und Natriumvinylsulfonat, Copolymerisate aus Acrylsäure, Acrylamid und 3-Sulfopropylmethacrylat. Die Copolymerisate sind in den Geschirrspülmitteln in Mengen von 0,5 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% enthalten.

Die Geschirrspülmittel können ggf. weitere übliche Zusätze in der dafür üblichen Dosierung enthalten, z. B. Schaumdämpfer, Lösungsvermittler, Farbstoffe und/oder Geruchsstoffe.

Die Geschirrspülmittel können außerdem bis zu 25 Gew.-% Phosphat, z. B. Natriumtripolyphosphat enthal-

ten. Vorzugsweise verwendet man jedoch phosphatfreie Geschirrspülmittel. Sofern man phosphathaltige Geschirrspülmittel formuliert, so geht dies auf Kosten der Komponente (b) der oben beschriebenen Geschirrspülmittel.

Die Geschirrspülmittel werden durch Vermischen der Komponenten (a) bis (f) hergestellt. Man kann jedoch auch — falls beispielsweise die wasserlöslichen Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung vorliegen — zunächst eine Anschlämmung der Mischungen der einzelnen Bestandteile in Wasser herstellen und diese Anschlämmung zur Herstellung pulverförmiger Geschirrspülmittel in bekannter Weise trocknen. Die pulverförmigen Geschirrspülmittel haben eine mittlere Teilchengröße von 0,1 bis 2 mm. Pulverförmige Geschirrspülmittel, die mindestens 35, vorzugsweise 53 bis 70 Gew.-% Natriumsilikat enthalten, sind gegenüber den flüssigen Geschirrspülmitteln bevorzugt. Sie lösen sich leicht in Wasser und haben gegenüber bekannten pulverförmigen sowie flüssigen Geschirrspülmitteln, die als wasserlösliches Polymerisat beispielsweise Polyacrylsäure enthalten, den Vorteil, daß sich bei einer maschinellen Geschirrspülwäsche auf Geschirr, Bestecken und Glaswaren praktisch keine Beläge abscheiden.

Das Molekulargewicht der Copolymerisate wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Als Eichsubstanzen verwendet man Polystyrolsulfonate, die eine enge Molekulargewichtsverteilung hatten (Produkte der Fa. Brescher Chemical Company). Die Umrechnung auf Natriumpolyacrylat-Molekulargewichtseinheiten erfolgte nach dem universellen Eichprinzip von Benoit unter Verwendung der Meßdaten von Spatorico und Beyer (J. Appl. Polym. Sci. 19 (1975) 2933).

Als Komponente (c) wurde das Copolymerisat 1 verwendet, das 60 Gew.-% Acrylsäure, 22 Gew.-% Acrylamid und 18 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure einpolymerisiert enthielt und ein Molekulargewicht von 2500 hatte.

Beispiele

Folgende pulverförmige Geschirrspülmittelformulierungen wurden bei dem Beispiel gemäß Erfindung und den Vergleichsbeispielen getestet:

32 Teile Natriumsulfat
55 Teile Natriummetasilikat (wasserfrei)
5 Teile Soda
3 Teile des Anlagerungsprodukts von 2 Mol Ethylenoxid und 4 Mol Propylenoxid an 1 Mol C_{9/11}-Fettalkohol
5 Teile Polymerisat

Die Formulierung wurde durch Mischen der obengenannten Produkte erhalten. Als Polymerisate wurden die in der folgenden Tabelle jeweils angegebenen Produkte untersucht. Zur Prüfung der einzelnen Formulierungen verwendete man jeweils 2 g der Formulierung pro Liter Trinkwasser (18° deutscher Härte) und erhitze die wäßrige Lösung der Formulierung auf 80°C. Man tauchte dann Bestecke ein, rührte die Lösung mit Hilfe eines Magnetrührers 5 Minuten und ließ die Bestecke noch 5 Minuten in der wäßrigen Geschirrspülmittelflotte bei 80°C stehen. Danach wurden die Bestecke ungespült bei 23°C getrocknet und die Belagbildung mit Hilfe einer Bewertungsskala, deren Noten von 1 bis 5 reichen, bewertet. Die Note 1 bedeutet ein schlechtes Ergebnis, d. h. deutlich sichtbarer weißer Belag, während die Note 5 für sehr gut, d. h. kein Belag steht. Die bei den einzelnen Formulierungen jeweils eingesetzten Polymerisate sowie die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

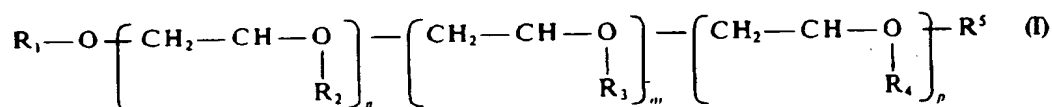
Test-Nr.	Polymerisat (im Geschirrspülmittel)	Molekulargewicht des Polymerisats	Beurteilung des Waschergebnisses unter Verwendung des Polymerisats im Geschirrspülmittel (Note)
1	Polyacrylsäure, Na-Salz	1 200	2,5
2	Polyacrylsäure, Na-Salz	15 000	2,5
3	Polyacrylsäure, Na-Salz	250 000	2,5—3
4	Copolymerisat aus 70 Gew.-% Acrylsäure und 30 Gew.-% Maleinsäure	70 000	1,5
5	Copolymerisat aus Maleinsäure und Isobutylen im Molverhältnis 1 : 1	12 000	2,5
6	Copolymerisat 1	2 500	3,5—4

Test Nr. 6 ist ein Beispiel gemäß Erfindung, die Teste 1 bis 5 sind Vergleichsbeispiele.

Bei Verwendung von Polyacrylaten in der oben angegebenen Formulierung werden in Praxisversuchen in der Geschirrspülmaschine bei erschöpften Austauschern sofort Silikat- und Calciumcarbonatbeläge sichtbar. Dagegen werden unter gleichen Bedingungen mit dem Copolymerisat 1 in der oben beschriebenen Formulierung keine Ausfällungen in der Geschirrspülmaschine und keine Abscheidungen auf dem Geschirr beobachtet.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Polymerisate enthaltende Geschirrspülmittel auf Basis von Mischungen aus
- (a) mindestens 5 Gew.-% mindestens eines Ammonium- oder Alkalimetallcarbonats oder eines Ammonium- oder Alkalimetallsulfats,
 - (b) mindestens 2 Gew.-% Natriumsilikat, und
 - (c) wasserlöslichen Polymerisaten, wobei die Summe der Angaben in Gew.-% (a) bis (c) immer 100 beträgt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Geschirrspülmittel als (c) 0,5 bis 20 Gew.-% wasserlösliche Copolymerisate enthalten, die ein Molekulargewicht von 500 bis 8000 haben und die
 - (1) 50 bis 95 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze
 - (2) 0 bis 25 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und
 - (3) 5 bis 25 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, deren Mischungen und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze
- mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Gew.-% unter (1) bis (3) immer 100 beträgt.
2. Wasserlösliche Polymerisate enthaltende Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich
- (d) mindestens 1 Gew.-% eines schaumarmen Tensids der Formel



enthalten, in der

$R^1 = \text{H, C}_4\text{- bis C}_{18}\text{-Alkyl}$

$R^2, R^3, R^4 = \text{H, CH}_3, \text{C}_2\text{C}_5$

$R^5 = \text{H, C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkyl}$

$n, m, p = 1 \text{ bis } 70$

bedeuten.

3. Wasserlösliche Polymerisate enthaltende Geschirrspülmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als (c) Copolymerisate enthalten, die
- (1) 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze,
 - (2) 5 bis 20 Gew.-% Acrylamid und
 - (3) 10 bis 20 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze,
- einpolymerisiert enthalten.
4. Wasserlösliche Polymerisate enthaltende Geschirrspülmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich
- (a) aktives Chlor abspaltende Verbindungen in einer Menge bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf aktives Chlor, enthalten.
5. Wasserlösliche Polymerisate enthaltende Geschirrspülmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich
- (f) bis zu 20 Gew.-% Gluconsäure oder Glucoheptonsäure enthalten.
6. Verwendung von wasserlöslichen Copolymerisaten, die
- (1) 50 bis 95 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure,
 - (2) 0 bis 25 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und
 - (3) 5 bis 22 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat, deren Mischungen und/oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze
- mit der Maßgabe einpolymerisiert enthalten, daß die Summe der Angaben in Gew.-% unter (1) bis (3) immer 100 beträgt und die ein Molekulargewicht von 500 bis 8000 haben, in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% in mindestens 2 Gew.-% Natriumsilikat enthaltenden phosphatfreien oder weniger als 25 Gew.-% Natriumtriphosphat enthaltenden Geschirrspülmitteln als Mittel zur Verhinderung von Belägen auf dem Geschirr.

11

— Leerseite —

